

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

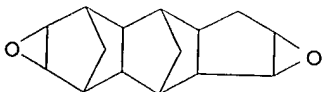
As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

L4 ANSWER 2 OF 3 CA COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 84:5823 CA
 TI Alicyclic epoxides
 IN Kochi, Hiromi; Muto, Shigeaki
 PA Hitachi Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Japan. Kokai, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 NCL 16D44
 CC 36-2 (Plastics Manufacture and Processing)
 Section cross-reference(s): 28

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 49126658	A2	19741204	JP 1973-41361	19730413
GI	For diagram(s), see printed CA Issue.				
AB	I [3263-54-5], II [55553-80-5], III, and IV [37777-17-6] were produced by epoxidn. of the corresponding dienes with org. peracids. Thus, to 10 g 5-(3-cyclohexen-1-yl)bicyclo[2.2.1]hept-2-ene [4711-96-0]				
in	CHCl ₃ at -1 to -5.degree. was added 141 ml CHCl ₃ contg. 0.119 g/ml BzOOH to give 7.1 g I.				
ST	alicyclic diolefin epoxidn				
IT	Epoxidation (of alicyclic diolefins, by peracids)				
IT	4711-96-0	7158-25-0	37746-28-4	37746-35-3	
	RL: RCT (Reactant) (epoxidn. of)				
IT	3263-54-5P	37777-17-6P	55553-80-5P	55553-81-6P	
	RL: PREP (Preparation)				

L8 ANSWER 50 OF 51 REGISTRY COPYRIGHT 2000 ACS
RN 37777-17-6 REGISTRY
CN 2,6:3,5-Dimethano-2H-oxireno[3',4']cyclopenta[1',2':6,7]naphth[2,3-
b]oxirene, dodecahydro- (9CI) (CA INDEX NAME)
FS 3D CONCORD
MF C15 H18 O2
LC STN Files: BEILSTEIN*, CA, CAPLUS
(*File contains numerically searchable property data)



2 REFERENCES IN FILE CA (1967 TO DATE)
2 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1967 TO DATE)

公開特許公報

特 許 願 (A1)

昭和 48 年 4 月 13 日

特許庁長官殿

発 明 の 名 称

脂環状エポキシドの製法

発 明 者

茨城県日立市東町4丁目1番1号
日立化成工業株式会社 山崎工場内
河 内 博 美 (他1名)

特 許 出 願 人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

日 立 化 成 工 業 株 式 会 社
代 表 者 藤 久 保 三 四 郎

代 理 人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号 株式会社日立製作所

電 話 東京 270-2111 (大代表)

氏 名 (6000) 弁 理 士 藤 田 利 幸

添 附 費 額 の 目 録

(1) 明 細 書 1 通 (2) 図 面 1 通
(3) 委 任 状 1 通 (4) 特 許 願 書 1 通

①特開昭 49-126658

④公開日 昭49.(1974)12.4

②特願昭 48-41361

②出願日 昭48.(1973)4.13

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6793 44

16 D44

6762 44

16 D5

6679 44

16 D69

7311 45

26(5)K1

特 許

48.4.1

出願第三

北 沢

明 細 書

1. 発明の名称

脂環状エポキシドの製法

2. 特許請求の範囲

シクロペンタジエンとブタジエンとの付加反応によつて得られる脂環状ジオレフィン類を有機過酸と反応させることを特徴とする脂環状エポキシドの製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な脂環状エポキシドの製法に関するものである。

エポキシ樹脂は、これを大別すると、グリシジル化合物群とエポキシ化オレフィン類とに分類することができ、さらに後者のエポキシ化オレフィン類は化学構造から線状と環状類とに分けられる。

最近エポキシ樹脂の需要増加に伴つて、特に脂環状エポキシド類が注目されてきているが、これは脂環状エポキシド樹脂が種々の優れた特性を有していることによるものである。すなわち、脂環状エポキシド樹脂は(1)低粘度のものが多く、取扱

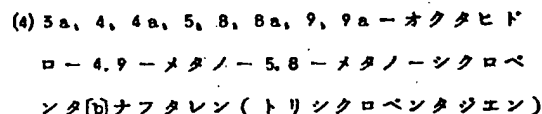
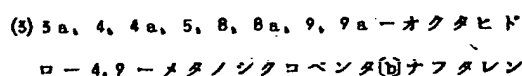
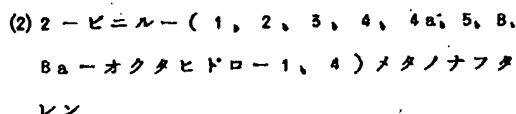
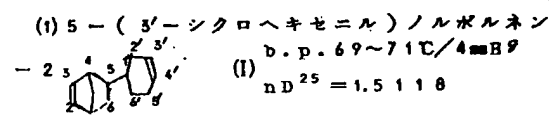
い易い。(2)耐熱性に優れている。(3)耐候性に優れている。(4)可使時間 (pot life) が比較的長く、注型操作が容易である。等多くの優れた特性を有している。

本発明者等はこのような点に鑑み、エポキシ樹脂の原料となる新規な脂環状エポキシドを開発するため鋭意研究の結果、シクロペンタジエンとブタジエンとの付加反応 (Diels-Alder 反応) により得られる新規な脂環状ジオレフィン類を出発原料として該化合物を有機過酸と反応させることによつて、新規な脂環状エポキシドを工業的に容易にかつ安価に製造しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はシクロペンタジエンとブタジエンとの付加反応によつて得られる脂環状ジオレフィン類を有機過酸と反応させることを特徴とする脂環状エポキシドの製法である。

本発明の方法で出発原料として使用される脂環状ジオレフィン類はいずれも新規化合物であり、該化合物はシクロペンタジエンとブタジエンとを

約130~230℃の範囲の反応温度でDiels-Alder反応させることによつて得られる化合物であり、その代表的なものを列挙すると、次の通りである。



好適には-5℃~50℃で行なわれる。反応時間は使用する出発原料および有機過酸、反応温度等により異なるが、普通2~10時間、好ましくは2~5時間である。

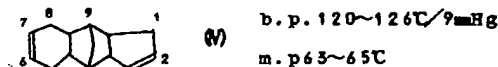
反応終了後、目的物を得るためには、反応生成物が常温で液状のものは溶媒を留去後蒸留し、常温で結晶性残留物として得、必要に応じてこのものをたとえばn-ヘキサン-ベンゼン混合溶媒、石油エーテル等で再結晶する。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

500mlの四ツ口クラスコに脂環状ジオレフィン(前記化合物I)10g(0.0575モル)とクロロホルム50mlを入れ、攪拌しながら-5℃まで冷却した。次に過安息香酸[濃度0.119³/ml(8.62×10⁻⁴モル/ml)のクロロホルム溶液]141ml(0.121⁴モル)を滴下ロートより徐々に加えた。このときかなりの発熱が認められ、反応温度は最高-1℃まで上昇した。滴下終了後、反応生成物を500mlの分液ロートに移

特開 昭49-126658(2)



以上の脂環状ジオレフィン類はいずれも同じ反応型式で得られ、かつ非常に類似した化合物であるので、必要に応じて分離したりまたは分離することなく混合物の状態を出発原料として用いることができる。混合物の状態で使用した場合でもエポキシ樹脂の特性上への悪影響は全くない。

本発明の方法で使用される有機過酸としては、たとえば過酢酸、過安息香酸、モノ過フタル酸、トリフルオル過酢酸、過プロピオン酸、モノ過コハク酸等従来二重結合のエポキシ化反応に使用されている有機過酸のいずれをも使用しうるが、特に過安息香酸および過酢酸が有利に使用される。反応溶媒としては、本反応を阻止しない限りいかなるものを用いてもよく、たとえばクロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類が好適に使用される。反応温度等の反応条件は特に限定されるものではないが、反応は普通-10℃~70℃、

し、これを約5%の水酸化ナトリウム水溶液200mlで4回洗浄し、さらに水で200mlずつ3回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去した後、減圧蒸留してb.p. 152~5℃/4mmHgの留分7.1gを得た。(収率60⁷%)。NMR(CCl₄, 中) 2.96(m, H-C-OH, 4H), 0.64(d, J=8.4cps, 橋状メチレン(7anti, 1H))

I.R.(neat) 2950, 1635, 1435, 1265, 860, 845 cm⁻¹

元素分析値 実験値 C, 75.54%; H, 8.93%

C₁₅H₁₀O₂としての計算値

C, 75.75%; H, 8.74%

実施例2

500mlの四ツ口クラスコに脂環状ジオレフィン(前記化合物II)8.5g(0.0525モル)とクロロホルム50mlを入れ、攪拌しながら-5℃まで冷却した。次いで、これに過安息香酸[濃度0.119g/ml(8.62×10⁻⁴モル/ml)のクロロホルム溶液]150ml(0.1120モル)

/字訂正
ス字加入

/字訂正

/字訂正

を徐々に加えた。このとき反応温度を冷却して-5℃~-2℃の範囲に保った。反応終了後、反応生成物を500mlの分液ロートに移してこれを約3分の水酸化ナトリウム水溶液で4回洗浄し、さらに3回水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去した後、減圧蒸留してb.p. 157~163℃/9mmHgの留分5.8gの無色結晶を得た。(収率56%)

NMR(CCl₄, 中) δ 2.90 (m, $\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{CH}}$, 4H),
I.R. (neat) 2950, 1636, 1260, 975, 872, 818 cm⁻¹.

元素分析値 実験値 C, 75.47; H, 8.89

C₁₅H₁₈O₂としての計算値

C, 75.69; H, 8.80

実施例3

300mlの四ツロフラスコに脂環状ジオレフィン(前記化合物Ⅷ) 9.3g (0.050モル)とクロロホルム50mlを入れ、攪拌しながら-5℃まで冷却した。次いで、これに過安息香酸[濃度0.106g/ml. (7.68×10⁻⁴ モル/ml.)]の

(0.0553モル)をクロロホルム50ml.に溶かし、300ml.の四ツロフラスコに入れた。氷水浴中で-5℃まで冷却した後、反応温度を-5~0℃に保ちながら過安息香酸[濃度0.106g/ml. (7.68×10⁻⁴ モル/ml.)]のクロロホルム溶液] 92ml. (0.0795モル)を徐々に滴下した。滴下終了後、反応温度を室温まで上げ、2時間さらに攪拌を続けた。反応混合物を1mlの分液ロートにとり、これを3分の水酸化ナトリウム水溶液で4回洗浄し、さらに水で3回水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去した後、結晶性残留物5.4gを得た。このものをn-ヘキサン-ベンゼン混合系溶媒で再結晶してm.p. 153℃の無色針状結晶を得た。(収率67%)

NMR(CCl₄, 中) δ 2.98~3.32 (m, $\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{CH}}$, 4H), δ 0.48~1.50 (q, JAB=9cps, 偏状メチレン, 2H)

I.R. (KBr) 2924, 1613, 1472, 1450, 1250, 1180, 845, 805,

特開 昭49-126658(3)

クロロホルム溶液] 140ml. (0.110モル)を滴下ロートから約2時間かけて加えた。滴下終了後、反応混合物を室温でさらに2時間攪拌後1mlの分液ロートに移し、これを3分の水酸化ナトリウム水溶液で4回洗浄し、さらに水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去した後、減圧蒸留してb.p. 150~154℃/4mmHgの留分6.0gを得た。(収率55%)。本留分を石油エーテルから再結晶してm.p. 94℃の無色針状結晶を得た。

NMR(CCl₄, 中) δ 2.90~3.50 (m, $\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{CH}}$, 4H),

I.R. (KBr) 2950, 1440, 1257, 1200, 962, 840, 822 cm⁻¹.

元素分析値 実験値 C, 77.12; H, 8.41

C₁₄H₁₈O₂としての計算値

C, 77.06; H, 8.25

実施例4

脂環状ジオレフィン(前記化合物Ⅷ) 7.0g

755 cm⁻¹
元素分析値 実験値 C, 77.85; H, 7.91

C₁₅H₁₈O₂としての計算値

C, 78.23; H, 7.88

実施例5

脂環状ジオレフィン混合物(平均分子量186) 57.2g (0.2モルに相当)をクロロホルム50mlに溶かし、-5℃まで冷却した。次いでこれに過安息香酸[濃度0.106g/ml. (7.68×10⁻⁴ モル/ml.)]のクロロホルム溶液] 560ml. (0.44モル)を滴下ロートより徐々に加えた。このとき反応温度を0℃以下に保つため滴下速度を調節した。滴下終了後、室温で4時間攪拌を続け、反応液を1mlの分液ロートに移して、これを3分の水酸化ナトリウムの水溶液200ml.で4回洗浄し、さらに水洗後無水硫酸ナトリウムで乾燥した。クロロホルムを留去した後、減圧蒸留してb.p. 155~160℃/4mmHgの留分6.8gを得た。

分析の結果、I.R. スペクトルにより、オレフィン / 字訂正

ンの吸収が消失し、エポキシドの吸収が認められた。

実施例 6

脂環状ジオレフィン(前記化合物I) 1.1 g (0.0632モル)を5.0 ml.のベンゼンに溶かし、-5℃まで冷却した。次に激しく攪拌しながら過酢酸[濃度 0.4617 g/ml. (6.0×10^{-3} モル/ml.)]の酢酸溶液] 25 ml. (0.152モル)を徐々に滴下ロートより加えた。発熱が激しく、反応混合物の温度は直ちに10℃まで昇温した。そこで反応温度を10~20℃に保ちながら約1時間かけて過酢酸を滴下した。室温でさらに4時間攪拌した後、500 ml.の分液ロートに移し、これを3%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに水洗して無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ベンゼンを留去した後、減圧蒸留してb.p. 153~156℃/4 mm Hgの留分6.0 gの無色透明な液状生成物を得た。(収率46%)

反応生成物のNMRおよびI.R.スペクトルは全て過安息香酸で酸化して得た生成物と完全に一

致した。

実施例 7

脂環状ジオレフィン(前記化合物II) 1.0 g (0.0558モル)とベンゼン50 ml.の混合物を寒剤を用いて-2℃まで冷却後、過酢酸[濃度 0.4617 g/ml. (6.0×10^{-3} モル/ml.)]の酢酸溶液] 25 ml. (0.152モル)を激しく攪拌しながら徐々に加えた。反応温度を10~20℃に保ちながら、約1時間かけて滴下した。室温でさらに4時間攪拌後500 ml.の分液ロートに移し、これを5%水酸化ナトリウム水溶液で4回洗浄し、さらに水洗して乾燥した。エーテルで乾燥後、ベンゼンを留去し、減圧蒸留してb.p. 153℃/5 mm Hgの留分7.2 gを得た。(収率61%)。本留分を石油エーテルで再結晶してm.p. 9.4℃の無色針状結晶を得た。

実施例 8

脂環状ジオレフィン混合物(平均分子量186) 5.72 g (0.2モルに相当)に200 ml.のベンゼンを加え、-2℃に冷却した。次いで、これに

過酢酸[濃度 0.4617 g/ml. (6.0×10^{-3} モル/ml.)]の酢酸溶液] 74 ml (0.44モル)を徐々に加え、反応温度を10~20℃に保つた。滴下終了後、反応生成物を1 l.の分液ロートに移し、約500 ml.のベンゼンを加えた。これを3%水酸化ナトリウム水溶液で4回(各200 ml)洗浄後、水洗、乾燥した。ベンゼンを留去した後、生成物を減圧してb.p. 150~160℃/5 mm Hgの留分2.6 gの粘稠な液状生成物を得た。

(収率56%)

代理人 弁理士 薄田 利幸

前記以外の発明者

住 所 茨城県日立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 山崎工場内
氏 名 武 藤 成 明